

文章编号: 1001-3555(2022)05-0413-12

表面活性剂修饰 ZnIn_2S_4 光催化甲苯选择性氧化

狄璐^{1*}, 赵胜男^{2,3*}, 李新刚²

(1. 南开大学 材料科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300354;

3. 山东寿光巨能金玉米开发有限公司, 山东 寿光 262700)

摘要: 采用溶剂热合成法, 借助十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和十八烷基三甲基溴化铵 (STAB) 的修饰合成了富含硫缺陷的 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 光催化剂. 通过透射电镜、X 射线衍射、紫外可见漫反射光谱、电子顺磁共振和光电化学性能测试对所有样品进行了表征, 并通过光催化甲苯氧化反应测试样品的催化活性. 活性结果表明 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 上甲苯转化速率分别达到 795 和 1053 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是未修饰 ZnIn_2S_4 -Blank 催化剂的 4 倍和 5 倍, 同时目标产物苯甲醛选择性均大于 92%. 机理研究发现, 表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 较 ZnIn_2S_4 -Blank 具有更高浓度的硫缺陷. 硫缺陷通过捕获电子促进了光生载流子的分离与利用, 显著提高了 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 的光催化甲苯选择性氧化制苯甲醛的活性.

关键词: 光催化; ZnIn_2S_4 ; 硫缺陷; 表面活性剂; 甲苯氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.05.001

苯甲醛是一种重要的化工中间体, 广泛应用于医药、农药等领域^[1]. 甲苯选择性氧化制备苯甲醛是其重要的合成方法, 然而目前研究主要以均相贵金属配合物为催化剂, 存在反应条件苛刻、使用强氧化剂和副产物多等问题^[2-8], 需要开发绿色高效的苯甲醛合成方法. 半导体光催化技术, 通过利用可再生的太阳能^[9-11], 在半导体表面激发产生光生电子和空穴^[12-14], 可以在温和条件下突破甲苯 C—H 键活化的热力学限制^[15-16], 实现甲苯的选择性氧化^[17-18]. 温和的反应条件也可以避免过度氧化副产物生成^[19], 解决目前热催化中面临的问题. 因此, 半导体光催化技术是实现甲苯选择性氧化制苯甲醛的理想方式之一. 近年来, TiO_2 等光催化剂在光催化甲苯选择性氧化反应中得到了广泛研究^[20-22], 然而其紫外光响应特点使其应用受到限制^[23], 亟需开发可见光响应的高效光催化剂来实现光催化甲苯选择性氧化制苯甲醛.

在众多的光催化材料中, 金属硫化物具有独特的光电性能和能带结构^[24-26]. 目前, 可见光响应的金属硫化物 CdS 已成功应用到光催化甲苯选择性氧化反应中^[1,27-28], 然而金属 Cd 的高毒性限制了其应

用^[29-31]. ZnIn_2S_4 是一种绿色环保的可见光响应光催化剂, 能带宽度通常在 2.06~2.85 eV 之间, 具有可调变的能带结构^[32-33]. 另外, ZnIn_2S_4 制备过程简单, 化学稳定性良好^[34]. 近年来, ZnIn_2S_4 在光催化有机转化、水分解制氢和 CO_2 还原等领域得到广泛研究^[35-37]. 然而, ZnIn_2S_4 存在电子-空穴对复合快和载流子迁移能力弱等缺点^[38].

缺陷工程是一种常见的光催化剂改性方法^[39-40], 可以提升光电流的响应能力, 促进载流子的传输, 抑制电子-空穴对复合, 提升光催化性能^[41-42]. 例如, Du 等^[43]制备了富含硫缺陷的硫化铜锌光催化剂. 引入的硫缺陷可以捕获电子, 抑制电子-空穴对复合, 使其产氢速率得到显著提升. Yuan 等^[44]通过添加表面活性剂, 在硫化铜锌光催化剂上制造了大量缺陷, 提高了苯甲醇光催化氧化的转化率和选择性. 另外, 金属硫化物中硫缺陷对活性氧物种的生成也有着促进作用. 例如, Ng 等^[45]制备了富含硫缺陷的 In_2S_3 纳米片, 硫缺陷会促进超氧物种的生成, 增强光催化剂苯甲醇光催化选择性氧化活性. Tan 等^[1]通过构建异质结和制造硫缺陷, 制备出了 $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{CdS}$ 复合材料, 该光催化剂在可见光照射下

收稿日期: 2022-06-23; 修回日期: 2022-08-03.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21905144); 南开大学 2022 年自制实验教学仪器设备类项目(气态流动鼓泡反应器的研制) (The National Natural Science Foundation of China (No.21905144); Nankai University's 2022 self-made experimental teaching equipment project (Development of Gas Flow Bubbling Reactor)).

作者简介: 狄璐(1988-), 女, 博士, E-mail: dilu@nankai.edu.cn (Di Lu(1988-), female, Ph.D. E-mail: dilu@nankai.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: dilu@nankai.edu.cn; zhaoshengnan@tju.edu.cn.

也表现出了优异的光催化甲苯氧化制苯甲醛活性。

据我们所知,目前在光催化甲苯选择性氧化领域里关于表面活性剂修饰 ZnIn_2S_4 的相关研究还很少。因此,我们采用溶剂热法,通过表面活性剂修饰,制备了富含硫缺陷的 ZnIn_2S_4 光催化剂,并将其成功应用到光催化甲苯选择性氧化反应中。十八烷基三甲基溴化铵(STAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)阳离子表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 -STAB 和 ZnIn_2S_4 -CTAB 表现出更高浓度的硫缺陷,而硫缺陷作为陷阱可以捕获电子,加速光生载流子分离,抑制光生电子-空穴复合,进而促进了活性氧物种的生成,从而显著提高了光催化甲苯氧化活性。此外,在空气气氛下,表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 仍然表现出优异的光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, Cetyltrimethylammonium bromide)、十八烷基三甲基溴化铵(STAB, Octadecyltrimethylammonium bromide)、七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化铟($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫代乙酰胺(Thioacetamide)、三乙胺(Triethylamine)、对苯醌(BQ, Benzoquinone)、硫化铜(CuS)、氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO_2)、钒酸铋(BiVO_4)、硫化镉(CdS)、苯甲醇(Benzyl alcohol)、苯甲醛(Benzaldehyde)、苯甲酸(Benzoic acid)、乙腈(Acetonitrile)、邻二甲苯(1,2-Xylene): 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 过硫化钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$): 安耐吉化学试剂有限公司; 乙醇(Ethanol)、甲苯(Toluene): 天津江天化工科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 材料的制备

不同 ZnIn_2S_4 的制备。称取 0.29 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.59 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.24 g STAB 溶解在 70 mL 去离子水中。随后称取 0.33 g 硫代乙酰胺(TAA)加入到上述溶液中,剧烈搅拌 30 min 后,将所得淡乳白色液体转移到 100 mL 聚四氟乙烯高压釜内衬中,在 160 °C 的烘箱中保持 12 h。溶剂热结束后取出合成釜,冷却至室温,通过离心收集沉淀物,并用去离子水和乙醇彻底清洗数次。所得样品在 60 °C 的真空干

燥箱中干燥 12 h。所得样品表示为 ZnIn_2S_4 -STAB。对于加入 0.22 g CTAB 表面活性剂得到的样品,表示为 ZnIn_2S_4 -CTAB。对于未加表面活性剂得到的样品,表示为 ZnIn_2S_4 -Blank。

1.3 材料的物理化学性能及光电化学性能表征

采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表征样品的形貌和微观结构。采用 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance)表征样品的晶相结构。采用紫外-可见(UV-vis)漫反射分光光度计(Thermo Fisher Evolution 220)表征样品的紫外-可见光吸收性能。采用电子顺磁共振(EPR, Bruker a300 EPR Spectrometer)光谱测试样品结构缺陷和反应中产生的自由基。采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试获得各元素的电子结合能。光电化学测试是在三电极系统(CHI-660E, Chenhua Instruments Co., China)上进行,采用铂片电极作为对电极,参比电极为饱和的甘汞电极,将催化剂粉末沉积在氟掺杂氧化锡(Fluoride Tin Oxide, FTO)基板上作为工作电极。电解质溶液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 。使用带有 400 nm 滤波片的 300 W 氙灯作为光源,实验在室温下进行。

1.4 光催化性能评价

光催化反应在带有石英窗的微型高压釜(YZPR-100 mL, 岩征仪器有限公司)中进行。光源为 300 W 氙灯(PLS-SXE300/300UV, 北京泊菲莱科技有限公司),带有 400 nm 截止滤光片。方法如下:称取 20 mg 光催化剂(包括 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB、 ZnIn_2S_4 -STAB、 CdS 、 CuS 、 ZnO 、 TiO_2 、 BiVO_4 或 $\text{g-C}_3\text{N}_4$)、0.45 mmol 甲苯和 5 mL 乙腈加入到反应釜内衬中,超声分散 5 min,然后将其在高压釜中密封,随后用 0.5 MPa 氧气或者空气置换釜内气体 10 次。反应在 25 °C 和常压下进行,通过制冷循环系统维持反应温度,反应过程持续搅拌。反应后,添加邻二甲苯作为内标,反应液体用孔径为 0.22 μm 的尼龙膜过滤去除催化剂,并使用气相色谱(GC, Shimadzu GC 2014, HP-5 column, 50 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.50 μm),火焰离子化检测(FID)进行分析。以下方程式用于计算甲苯的转化率和转化速率以及苯甲醛(BA)、苯甲醇(BAL)和苯甲酸(BAD)的选择性:

式中, c_0 是甲苯的初始浓度; c_{Toluene} 、 c_{BA} 、 c_{BAL} 和

$$\text{甲苯转化率: } X = \frac{c_0 - c_{\text{Toluene}}}{c_0} \times 100\%$$

$$\text{甲苯转化速率: } \text{Rate} = \frac{c_0 - c_{\text{Toluene}}}{m_{\text{cat}} \times t} \times 100\%$$

$$\text{苯甲醛选择性: } S_{BA} = \frac{c_{BA}}{c_{BA} + c_{BAL} + c_{BAD}} \times 100\%$$

$$\text{苯甲醇选择性: } S_{BAL} = \frac{c_{BAL}}{c_{BA} + c_{BAL} + c_{BAD}} \times 100\%$$

$$\text{苯甲酸选择性: } S_{BAD} = \frac{c_{BAD}}{c_{BA} + c_{BAL} + c_{BAD}} \times 100\%$$

c_{BAD} 分别是甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸反应后的浓度, m_{cat} 是催化剂的质量, t 是反应时间.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1是3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)图像. 如图1((a)–(b))所示, 溶剂热合成的 ZnIn_2S_4 光催化剂是由超薄纳米片组成的三维花状结构. ZnIn_2S_4 -Blank 光催化剂存在颗粒堆积导致的团聚问题, 而表面活性剂修饰后

的 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 均具有完美的花状结构, 片层结构清晰可见, 并且分散均匀. 如图1((d)–(f))所示, ZnIn_2S_4 -STAB 和 ZnIn_2S_4 -CTAB 光催化剂的晶格条纹存在明显的不连续现象, 表明晶体缺陷的形成. 因此, 表面活性剂的引入不仅可以改性修饰 ZnIn_2S_4 光催化剂使其结构优良且分散均匀, 同时有助于促进光催化剂表面形成缺陷. 此外, 测量发现 ZnIn_2S_4 晶格条纹的间距为 0.322 nm, 对应于六方晶相 ZnIn_2S_4 的(102)晶面^[46].

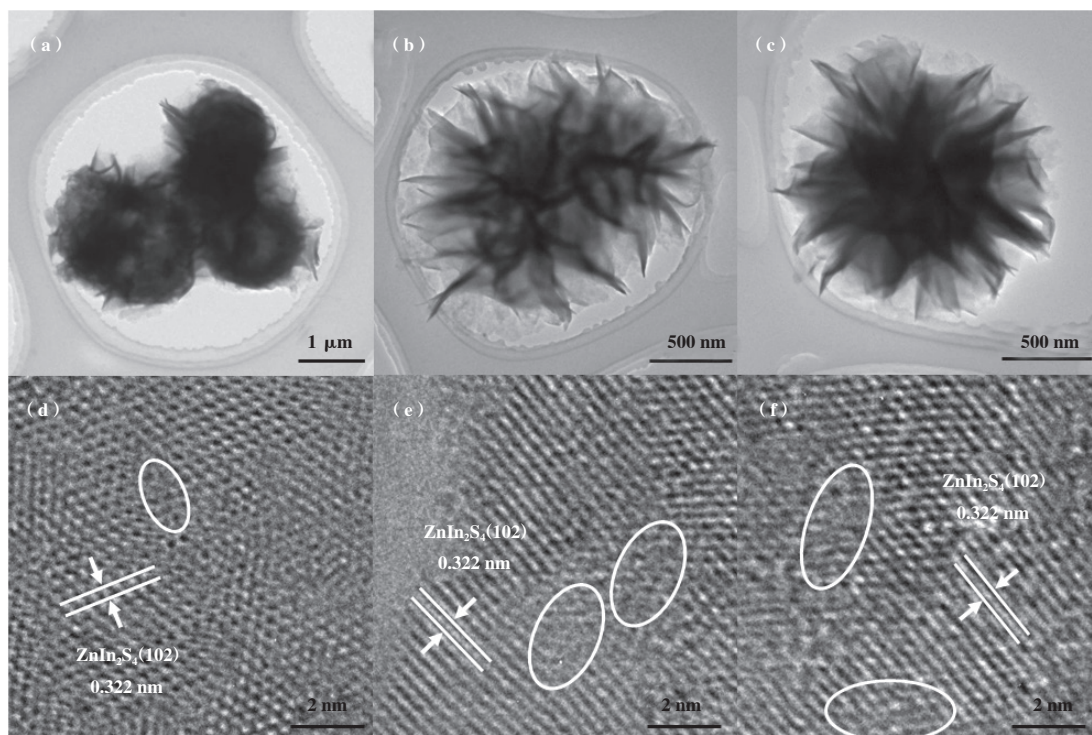


图1 (a) ZnIn_2S_4 -Blank; (b) ZnIn_2S_4 -CTAB 和 (c) ZnIn_2S_4 -STAB 的 TEM 图像; (d) ZnIn_2S_4 -Blank; (e) ZnIn_2S_4 -CTAB 和 (f) ZnIn_2S_4 -STAB 的 HRTEM 图像

Fig.1 TEM image of (a) ZnIn_2S_4 -Blank; (b) ZnIn_2S_4 -CTAB and (c) ZnIn_2S_4 -STAB; HRTEM image of (d) ZnIn_2S_4 -Blank; (e) ZnIn_2S_4 -CTAB and (f) ZnIn_2S_4 -STAB

2.2 晶体结构分析

图2是3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的X射线衍射(XRD)谱图. ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -

STAB 的 XRD 谱图均与标准卡片中六方相 ZnIn_2S_4 (JCPDS-72-0773, $a=b=0.385$ nm, $c=2.468$ nm) 的衍射峰一致, 表明表面活性剂修饰未改变 ZnIn_2S_4 的晶

相结构. 特征衍射峰 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 27.7° 、 30.5° 、 39.7° 、 47.4° 、 52.0° 、 55.8° 、 76.2° 分别对应于六方相 ZnIn_2S_4 的(006)、(102)、(104)、(108)、(110)、(112)、(202)和(212)晶面^[44]. ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的(006)晶面较 ZnIn_2S_4 -Blank均向更低角度偏移, 表明表面活性剂插入到 ZnIn_2S_4 的片层结构中引起了晶体沿c轴方向的伸展. 另外, ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的(104)和(108)晶面的信号峰强度明显减弱, 表明表面活性剂的加入影响了晶体结构的形成, 导致对应峰强度的下降^[47]. 此外, 所有样品中均未发现其他杂质(如二元硫化物、二元氧化物等)的衍射信号峰, 证明3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的高纯度.

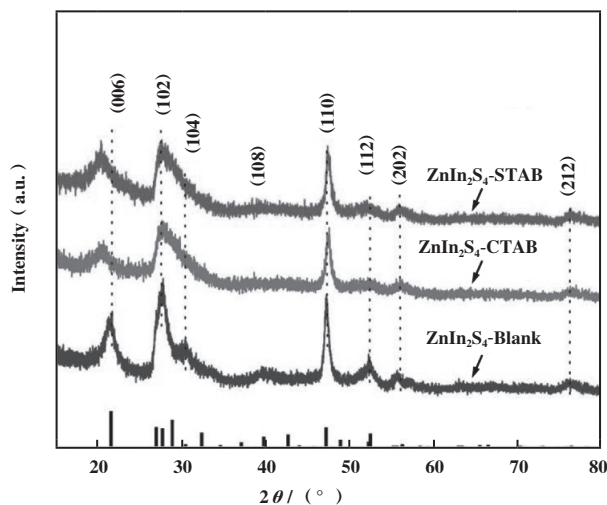


图2 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的X射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of ZnIn_2S_4 -Blank, ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB

2.3 晶体缺陷分析

图3是3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的电子自旋共振(ESR)波谱图. ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB均在 g 值为2.002处观察到了归属于 ZnIn_2S_4 中硫缺陷的ESR信号峰^[48]. 表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB, 其硫缺陷的信号峰强度明显增强, 并且表面活性剂的碳链长度越长, 其硫缺陷的信号峰强度愈强. 因此, 表面活性剂通过插入到 ZnIn_2S_4 层状结构, 导致层间空间扩大, 引起结构混乱, 促进了光催化剂中硫缺陷的形成, 而更长碳链的表面活性剂STAB会引起更大的结构畸变, 产生更多的硫缺陷, 与TEM和XRD谱图的结果

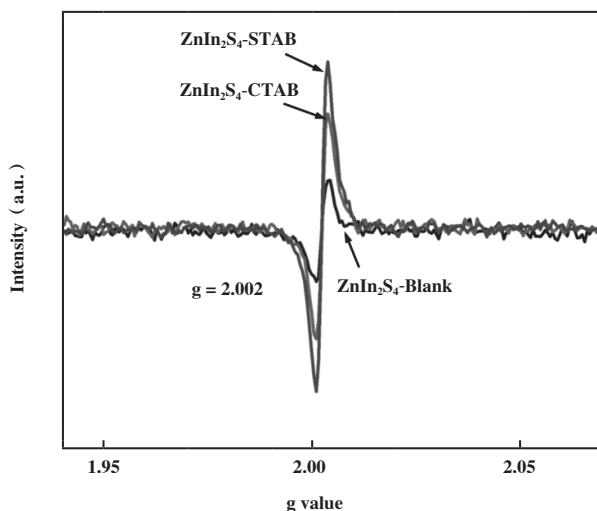


图3 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的ESR谱图

Fig.3 ESR spectra of ZnIn_2S_4 -Blank, ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB

一致.

2.4 能带结构分析

图4(a)是3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的紫外可见吸收光谱图. 表面活性剂修饰的 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的紫外可见吸收光谱较未修饰的 ZnIn_2S_4 -Blank表现出吸收边蓝移现象^[49], 这种蓝移现象与催化剂的颜色变化相对应, 表面活性剂修饰会使样品颜色变浅, 使其表现为淡黄色. 通过Kubelka-Munk方法, 计算得到 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB 3种光催化剂的能带间隙 E_g 值分别为2.43、2.53、2.58 eV, 如图4(b)所示. 图4(c)是3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线. 以标准甘汞为参比电极(SCE), ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB 3种光催化剂的平带位置分别为-0.26、-0.42、-0.61 eV, 进而计算出其导带位置分别为-0.32、-0.48、-0.67 eV. 结合能带间隙 E_g 值, 计算出 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB 3种光催化剂的价带位置分别为2.11、2.05、1.91 eV, 如图4(d)所示. 相比于 ZnIn_2S_4 -Blank, 表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的能带位置均发生了上移.

2.5 光电化学性能分析

图5为3种 ZnIn_2S_4 光催化剂的光电化学测试结果. 瞬态光电流响应结果表明, ZnIn_2S_4 -CTAB和 ZnIn_2S_4 -STAB的光电流强度要远远高于 ZnIn_2S_4 -

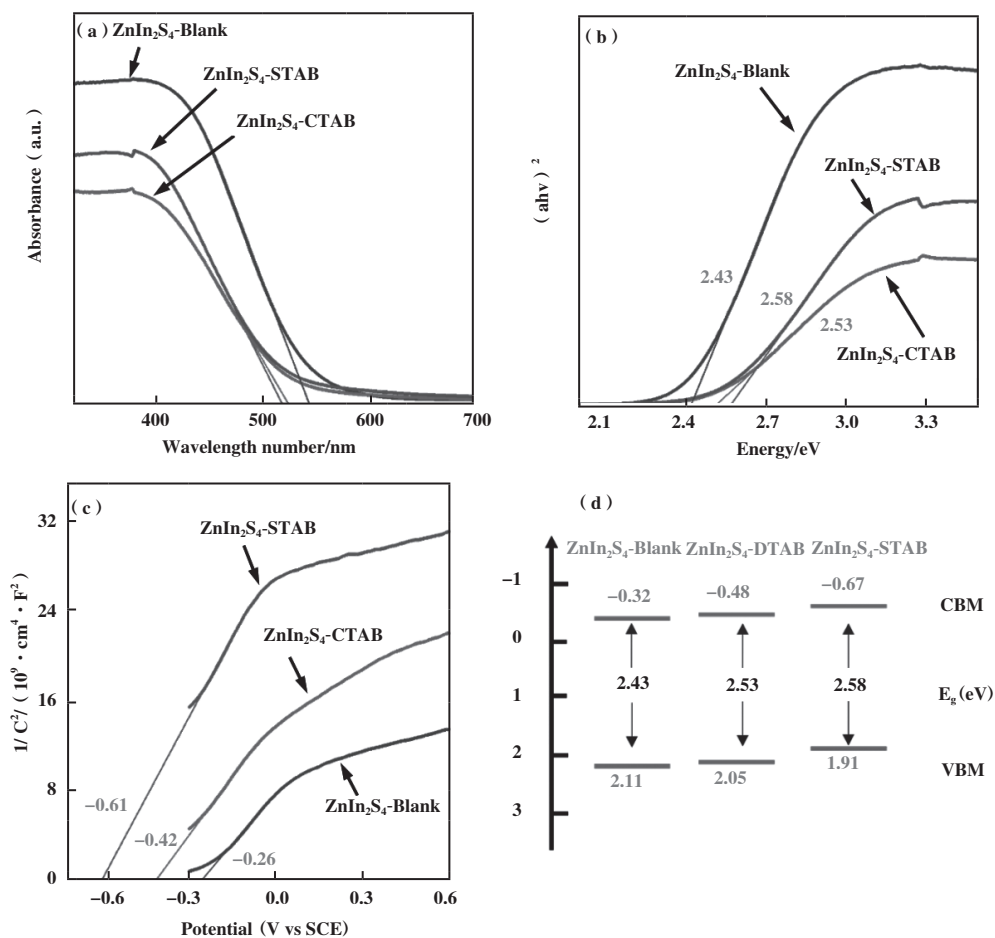


图4 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 的(a) UV-vis 漫反射光谱;(b)带隙能量;(c) Mott-Schottky 图和 (d) 导带和价带边缘位置

Fig.4 (a) UV-vis diffuse reflectance spectra; (b) The band gap energy; (c) Mott-Schottky plots, and (d) Positions of the conduction and valence band edges of ZnIn_2S_4 -Blank, ZnIn_2S_4 -CTAB, and ZnIn_2S_4 -STAB

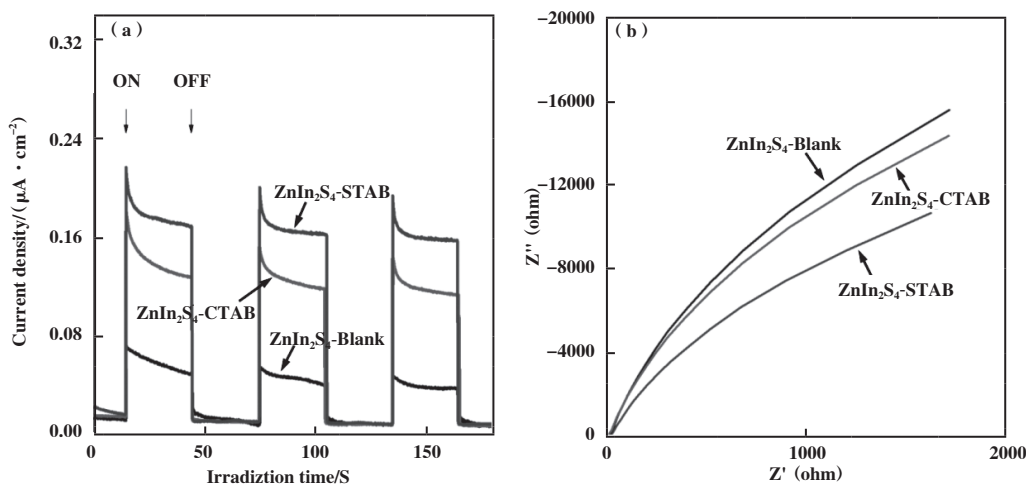


图5 ZnIn_2S_4 -Blank、 ZnIn_2S_4 -CTAB 和 ZnIn_2S_4 -STAB 的(a) 光电流响应图和(b)EIS Nyquist 图

Fig.5 (a) Photocurrent response; (b) EIS Nyquist plots of ZnIn_2S_4 -Blank, ZnIn_2S_4 -CTAB, and ZnIn_2S_4 -STAB

Blank, 表明了表面活性剂的修饰能够显著提升光催化剂的光生载流子分离能力^[50]. 电化学阻抗谱图(EIS)显示, ZnIn₂S₄-CTAB和ZnIn₂S₄-STAB的电弧半径要显著小于ZnIn₂S₄-Blank, 而ZnIn₂S₄-STAB的电弧半径最小, 表明其光生电子-空穴抗复合能力最强, 具有更高的光生载流子利用效率^[51]. 文献报道缺陷通常会作为电子陷阱来捕获光生电子, 从而促

进光生载流子的分离, 避免光生载流子的复合^[52]. 因此, ZnIn₂S₄-STAB的高硫缺陷浓度为抑制光生电子-空穴的复合提供了强大的阻力, 从而提高了光生载流子的分离效率^[1].

2.6 光催化性能分析

表1是不同光催化剂在不同反应条件下的光催化甲苯氧化活性结果. 对于常见的紫外光响应光催

表 1 不同条件下甲苯光催化氧化活性结果

Table 1 Photocatalytic conversion of toluene under different reaction conditions^a

Entry	Catalyst	Rate/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	C /%	S /%		
				BA	BAL	BAD
1 ^b	TiO ₂	128.7	0.6	100.0	0.0	0.0
2 ^b	ZnO	31.9	0.1	100.0	0.0	0.0
3	BiVO ₄	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
4	CdS	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
5	CuS	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
6	g-C ₃ N ₄	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
7	ZnIn ₂ S ₄ -Blank	203.4	0.9	94.3	5.7	0.0
8	ZnIn ₂ S ₄ -CTAB	794.9	3.4	94.9	5.1	0.0
9	ZnIn ₂ S ₄ -STAB	1052.6	4.4	92.7	5.0	2.3
10 ^c	ZnIn ₂ S ₄ -STAB	909.9	4.2	96.5	3.5	0.0
11 ^d	ZnIn ₂ S ₄ -STAB	32.6	0.1	100.0	0.0	0.0
12 ^e	ZnIn ₂ S ₄ -STAB	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
13 ^f	No catalyst	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.

a. Reaction conditions: 0.45 mmol of Toluene, 20 mg of catalyst, 5.0 mL of MeCN, O₂ atmosphere, 300 W Xe lamp, visible light ($\lambda > 400 \pm 20 \text{ nm}$), 1 h; b. UV-vis light; c. Air atmosphere; d. N₂ atmosphere; e. No irradiation; f. No catalyst. S stands for selectivity, C stands for conversion. Rate stands for toluene conversion rate and n.d. means not detected.

化剂TiO₂和ZnO, 在紫外-可见光照射下, 其甲苯转化速率分别为128.7和31.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (表1, 条目1和2), 而TiO₂和ZnO在可见光照射下均未检测到甲苯氧化产物的生成. 对于BiVO₄、g-C₃N₄、CuS和CdS等常见的可见光响应光催化剂, 在可见光照射下也未检测到甲苯转化的活性(表1, 条目3、4、5、6). 相比上述光催化剂, ZnIn₂S₄在光催化甲苯氧化实验中表现出较高的催化活性. ZnIn₂S₄-Blank的甲苯转化速率达到203.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 其苯甲醛

的选择性为94.3%(表1, 条目7). 表面活性剂修饰后的ZnIn₂S₄表现出更高的反应活性, ZnIn₂S₄-CTAB上甲苯转化速率为794.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 约是ZnIn₂S₄-Blank的4倍(表1, 条目8). ZnIn₂S₄-STAB的甲苯转化率速率最高(1052.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 约是ZnIn₂S₄-Blank的5倍, 产物苯甲醛的选择性为92.7%(表1, 条目9). 另外, 研究了ZnIn₂S₄-STAB在不同气氛下的光催化性能. 研究结果发现, 在空气氛围下, ZnIn₂S₄-STAB仍然表现出较好的光催化甲苯氧化活性, 甲

苯转化速率可以达到 $909.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (表1, 条目10). 在氮气氛围下, 检测到痕量的苯甲醛生成, 可能源于溶剂中存在的微量氧气(表1, 条目11). 对比实验发现, 在无光照或无催化剂条件下, 未检测

到甲苯氧化产物的生成(表1, 条目12和13), 说明该反应为光驱动的催化反应.

2.7 光催化机理分析

图6(a)是添加过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、苯醌(BQ)和

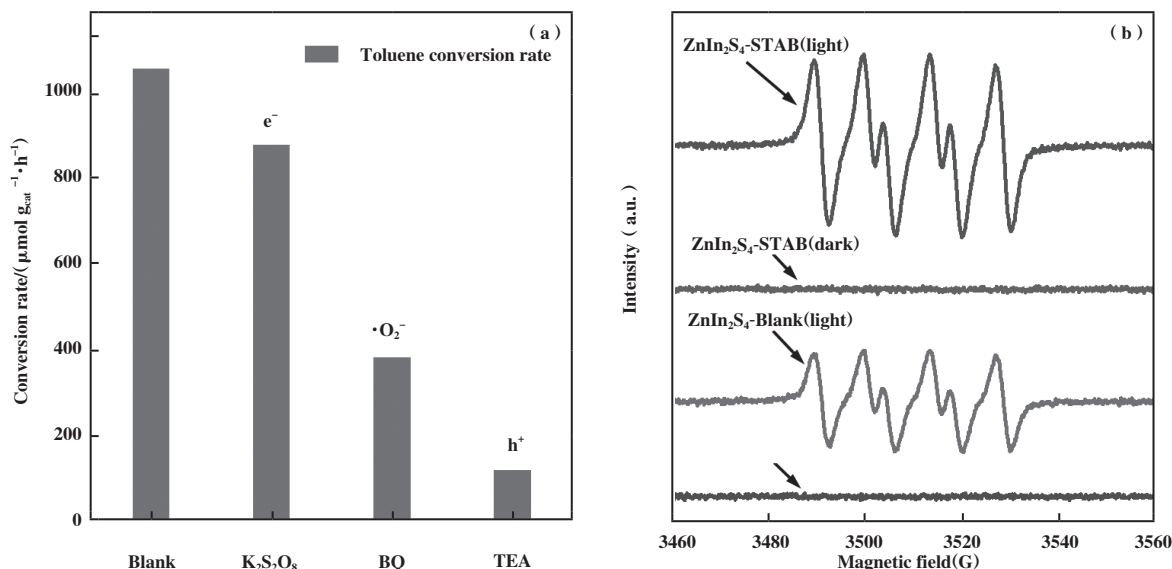


图6 (a) ZnIn_2S_4 -STAB上使用不同牺牲剂的对照实验和(b) ZnIn_2S_4 -STAB和 ZnIn_2S_4 -Blank的原位EPR光谱

Fig.6 (a) Controlled experiments with different scavengers over ZnIn_2S_4 -STAB and (b) in situ EPR spectra of ZnIn_2S_4 -STAB and ZnIn_2S_4 -Blank

三乙胺(TEA) 3种牺牲剂进行对照实验的活性结果, 分别研究了光生电子(e^-)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和光生空穴(h^+)等活性物种对 ZnIn_2S_4 -STAB光催化甲苯氧化活性的影响^[53]. 加入电子牺牲剂过硫酸钾后, 甲苯的转化速率略微下降, 说明光生电子对反应活性的影响有限. 加入超氧捕捉剂苯醌后, 甲苯的转化速率显著下降, 说明超氧自由基对该反应至关重要. 超氧自由基通常是在光生电子的作用下通过活化 O_2 产生, 表面活性剂修饰后的 ZnIn_2S_4 -STAB, 其硫缺陷浓度显著增大, 而硫缺陷作为电子捕获陷阱更容易捕捉电子, 促进了氧气活化生成超氧自由基, 从而提升了其光催化甲苯氧化反应性能. 加入空穴牺牲剂三乙胺后, 甲苯转化速率同样受到明显抑制, 表明光生空穴是催化甲苯氧化的直接驱动力. 图6(b)是 ZnIn_2S_4 -STAB和 ZnIn_2S_4 -Blank的原位EPR光谱. 反应测试以DMPO为自由基捕捉剂, 结果显示反应中产生的自由基为超氧自由基^[54]. 其中, ZnIn_2S_4 -STAB上超氧自由基的信号要高于 ZnIn_2S_4 -Blank, 这与硫缺陷有助于促进超氧自由基生成的结论相吻

合. 图6的研究结果表明, 光生电子和空穴都参与了光催化甲苯氧化反应, 而超氧自由基是甲苯氧化反应的关键活性物种.

2.8 稳定性测试

图7是 ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂的循环稳定性测试和反应前后催化剂的表征对比. 图7(a)结果表明 ZnIn_2S_4 -STAB在光催化甲苯选择氧化中具有相对较好的稳定性, 3次循环实验以后 ZnIn_2S_4 -STAB依旧保留了 $736.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的甲苯转化速率, 第4次循环实验, ZnIn_2S_4 -STAB催化剂表现出了明显的失活现象. 图7(b)是反应前后 ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂的XRD图, 催化剂的晶相结构反应前后未发生明显变化. 图7(c)和(d)是反应后 ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂的TEM和HRTEM图, 仍存在明显的晶格缺陷, 晶相也未发生改变. 图7(e)-(h)分别是 ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂反应前后的XPS全谱和Zn、In、S元素的结合能. 结果显示, 反应前后元素组成未发生变化, 元素的结合能也未发生明显偏移. 以上结果表明, ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂的物相结构和元素组成在反

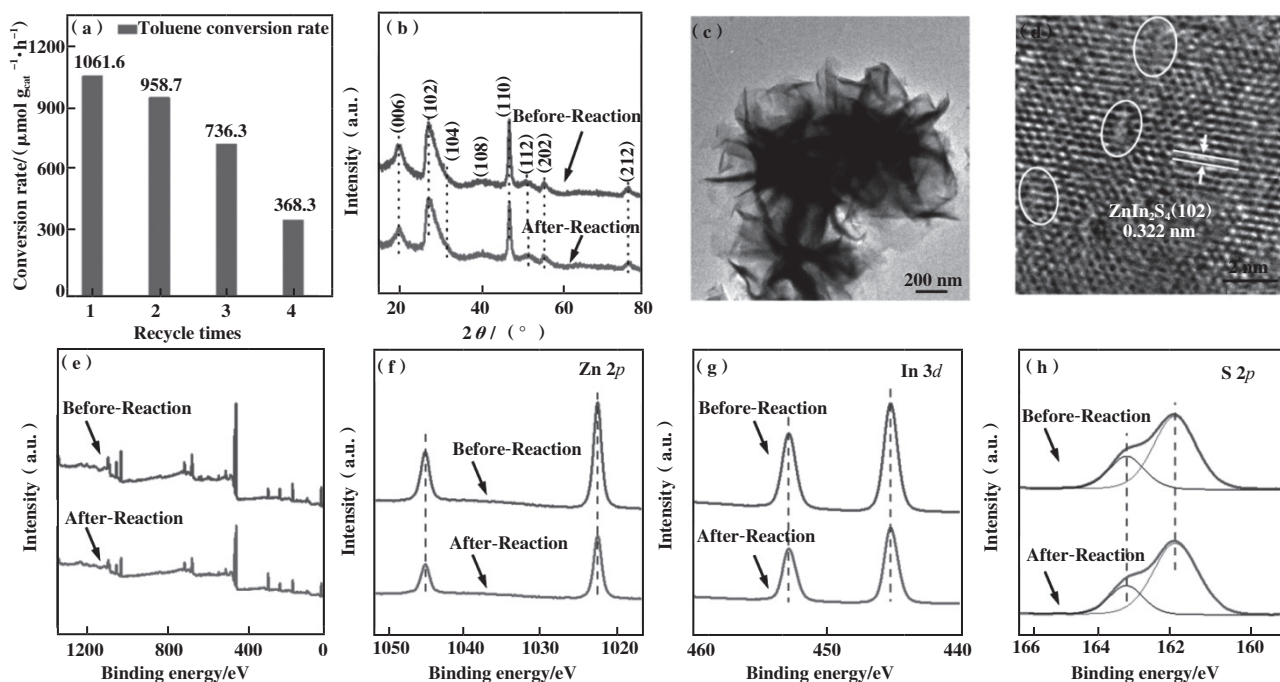


图7 ZnIn_2S_4 -STAB的(a)循环稳定性;反应前后的(b)XRD图;反应后的(c)TEM图像;(d)HRTEM图像以及反应前后(e)全谱;(f)Zn 2p;(g)In 3d;和(h)S 2p XPS光谱

Fig.7 (a) Recycle experiment; (b) XRD patterns before or after the reaction; (c) TEM images; (d) HRTEM images after reaction and (e) the survey; (f) Zn 2p; (g) In 3d; and (h) S 2p XPS spectra before or after the reaction of ZnIn_2S_4 -STAB

应前后均未明显变化,说明 ZnIn_2S_4 -STAB光催化剂在反应过程中保持较好的化学稳定性。

图8为表面活性剂修饰后 ZnIn_2S_4 的光催化甲苯氧化反应机理。结合实验结果和文献报道^[1],机理总结如下:在可见光照射下,光生电子与空穴分

离,分别迁移到 ZnIn_2S_4 的表面与吸附在催化剂表面上的甲苯进行反应。甲苯被光生空穴氧化,随后与光生电子还原氧气生成的超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应生成苯甲醛^[1]。表面活性剂的修饰会引起 ZnIn_2S_4 光催化剂的层间剥离和晶体结构紊乱,促进硫缺陷的生

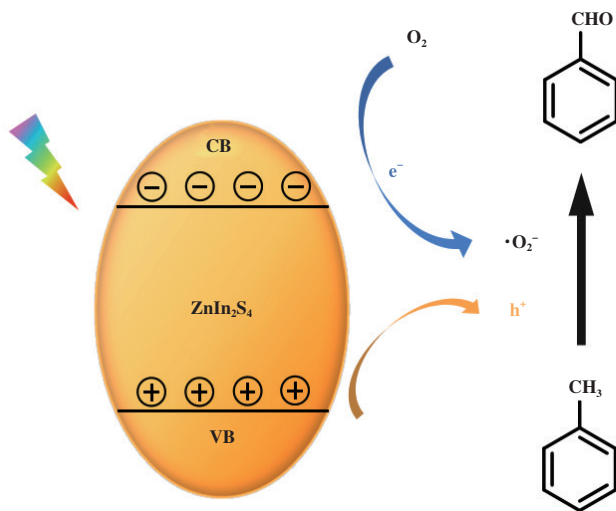


图8 甲苯光催化氧化的可能反应途径

Fig.8 Proposed reaction pathway for the photocatalytic oxidation of toluene

成. 硫缺陷作为电子陷阱, 捕获电子, 进而提高了载流子的分离效率与抗复合率. 硫缺陷区域较高的电子浓度促进了氧气的吸附与活化, 加速了超氧自由基的生成, 最终提升了光催化甲苯氧化性能^[1].

3 结论

综上所述, 通过溶剂热法制备了表面活性剂修饰的 ZnIn₂S₄ 光催化剂, 并将其成功应用到光催化甲苯选择性氧化. 表面活性剂修饰后的 ZnIn₂S₄ 光催化剂表现出优异的催化性能, ZnIn₂S₄-STAB 的甲苯转化速率最高, 在氧气氛围下达到 1052.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是未经修饰 ZnIn₂S₄-Blank 活性的 5 倍. 另外, ZnIn₂S₄-STAB 在空气氛围中也可以高效催化甲苯选择性氧化. 催化剂表征结果表明表面活性剂的修饰抑制了 ZnIn₂S₄ 的片层堆叠, 扰乱了晶体结构, 促进了硫缺陷的形成. 机理研究发现硫缺陷的增加, 抑制了电子-空穴对的复合, 提高了光生载流子的利用效率, 最终提升了光催化甲苯选择性氧化性能. 总之, 本工作对于表面活性剂修饰策略在光催化有机转化领域的应用提供了一定的指导意义.

参考文献:

- [1] Tan Y, Chai Z, Wang B, *et al.* Boosted photocatalytic oxidation of toluene into benzaldehyde on CdIn₂S₄-CdS: Synergetic effect of compact heterojunction and S-Vacancy[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(5): 2492–2503.
- [2] Cao X, Han T, Peng Q, *et al.* Modifications of heterogeneous photocatalysts for hydrocarbon C—H bond activation and selective conversion[J]. *Chem Commun*, 2020, **56**(90): 13918–13932.
- [3] Mal D D, Khitari S, Pradhan D. Efficient and selective oxidation of toluene to benzaldehyde on manganese tungstate nanobars: A noble metal-free approach[J]. *Green Chem*, 2018, **20**(10): 2279–2289.
- [4] Ghosh S, Acharyya S S, Tripathi D, *et al.* Preparation of silver-tungsten nanostructure materials for selective oxidation of toluene to benzaldehyde with hydrogen peroxide[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(38): 15726–15733.
- [5] Acharyya S S, Ghosh S, Tiwari R, *et al.* Preparation of the CuCr₂O₄ spinel nanoparticles catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(5): 2500–2508.
- [6] Deng C, Cui Y, Chen J, *et al.* Enzyme-like mechanism of selective toluene oxidation to benzaldehyde over organophosphoric acid-bonded nano-oxides[J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(9): 1509–1518.
- [7] He J, Chen L, Ding D, *et al.* Facile fabrication of novel Cd₃(C₃N₃S₃)₂/CdS porous composites and their photocatalytic performance for toluene selective oxidation under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **233**: 243–249.
- [8] Song L, Ding F, Yang Y, *et al.* Synthesis of TiO₂/Bi₂MoO₆ composite for partial oxidation of aromatic alkanes under visible-light illumination[J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2018, **6**(12): 17044–17050.
- [9] a. Cheng Xiang(程翔), Bi Ying-pu(毕迎普). Research advancement of the TiO₂ nanoarrays photoanode for photoelectrochemical water splitting(TiO₂ 纳米阵列光阳极光电催化水分解研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 341–365.
- b. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Wan(张万), Ding Xiu-long(丁修龙), *et al.* Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(S 掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(3): 245–252.
- c. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.
- [10] Lei Q, Yang S, Ding D, *et al.* Local-interaction-field-coupled semiconductor photocatalysis: Recent progress and future challenges[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(5): 2491–2525.
- [11] Wang Yu-ying(王玉营), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
- [12] Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- [13] Liu Z, Lu X, Chen D. Photoelectrochemical water splitting of CuInS₂ photocathode collaborative modified with separated catalysts based on efficient photogenerated electron-hole separation[J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2018,

- 6(8): 10289–10294.
- [14] Liu Y, Li Y, Li X, *et al.* Regulating electron-hole separation to promote photocatalytic H₂ evolution activity of nanoconfined Ru/MXene/TiO₂ catalysts[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(10): 14181–14189.
 - [15] Wu H, Irani R, Zhang K, *et al.* Unveiling carrier dynamics in periodic porous BiVO₄ photocatalyst for enhanced solar water splitting[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, **6**(10): 3400–3407.
 - [16] Li J, Xu Y, Ding Z, *et al.* Photocatalytic selective oxidation of benzene to phenol in water over layered double hydroxide: A thermodynamic and kinetic perspective[J]. *Chem Eng J*, 2020, **388**: 124248.
 - [17] Su K, Liu H, Zeng B, *et al.* Visible-light-driven selective oxidation of toluene into benzaldehyde over nitrogen-modified Nb₂O₅ nanomeshes[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(2): 1324–1333.
 - [18] Liu F, Xiao C, Meng L, *et al.* Facile fabrication of octahedral CdS-ZnS by cation exchange for photocatalytic toluene selective oxidation[J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2020, **8**(2): 1302–1310.
 - [19] Ding J, Xu W, Wan H, *et al.* Nitrogen vacancy engineered graphitic C₃N₄-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **221**: 626–634.
 - [20] Tripathy J, Lee K, Schmuki P. Tuning the selectivity of photocatalytic synthetic reactions using modified TiO₂ nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(46): 12605–12608.
 - [21] Wu Q, Ye J, Qiao W, *et al.* Inhibit the formation of toxic methylphenolic by-products in photo-decomposition of formaldehyde-toluene/xylene mixtures by Pd cocatalyst on TiO₂ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **291**: 120118.
 - [22] Tsukamoto D, Shiraishi Y, Hirai T. Selective side-chain oxidation of alkyl-substituted aromatics on TiO₂ partially coated with WO₃ as a photocatalyst[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(9): 2270–2277.
 - [23] Nikfarjam A, Salehifar N. Improvement in gas-sensing properties of TiO₂ nanofiber sensor by UV irradiation[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, **211**: 146–156.
 - [24] Lin B, Zhou Y, Xu B, *et al.* 2D PtS nanorectangles/g-C₃N₄ nanosheets with a metal sulfide-support interaction effect for high-efficiency photocatalytic H₂ evolution[J]. *Mater Horiz*, 2021, **8**(2): 612–618.
 - [25] Bian Q, Lei S, Zhao K, *et al.* Isomorphous substitution synthesis and photoelectric properties of spinel AgInSnS₄ nanosheets[J]. *Chem Mater*, 2020, **32**(22): 9713–9720.
 - [26] Wang Chun-yan(王春艳), Wu Wen-hui(武文慧), Shi Xiao-min(史晓敏), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies(不同形貌ZnS基纳米复合材料的制备及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 141–150.
 - [27] Liu F, Xiao C, Meng L, *et al.* Facile fabrication of octahedral CdS-ZnS by cation exchange for photocatalytic toluene selective oxidation[J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2020, **8**(2): 1302–1310.
 - [28] Zhang Y, Zhang N, Tang Z, *et al.* Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C—H bonds under ambient conditions[J]. *Chem Sci*, 2012, **3**(9): 2812–2822.
 - [29] Ren G, Han H, Wang Y, *et al.* Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review[J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(7): 1804.
 - [30] Wang Y, Chen W, Chen X, *et al.* Effect of sulfur source on photocatalytic degradation performance of CdS/MoS₂ prepared with one-step hydrothermal synthesis[J]. *J Environ Sci*, 2018, **65**: 347–355.
 - [31] Zhang G, Chen D, Li N, *et al.* Preparation of ZnIn₂S₄ nanosheet-coated CdS nanorod heterostructures for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **232**: 164–174.
 - [32] Zhang G, Wu H, Chen D, *et al.* A mini-review on ZnIn₂S₄-Based photocatalysts for energy and environmental application[J]. *Green Energy Environ*, 2022, **7**(2): 176–204.
 - [33] Zhang X, Liu X, Zhang L, *et al.* Novel porous Ag₂S/ZnS composite nanospheres: Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. *J Alloy Compd*, 2016, **655**: 38–43.
 - [34] Song Y, Zhang J, Dong X, *et al.* A review and recent developments in full-spectrum photocatalysis using ZnIn₂S₄-based photocatalysts[J]. *Energy Technol*, 2021, **9**(5): 2100033.
 - [35] Janani R, Preethi V R, Singh S, *et al.* Hierarchical ternary sulfides as effective photocatalyst for hydrogen generation through water splitting: A review on the performance of ZnIn₂S₄ [J]. *Catal*, 2021, **11**(2): 277.
 - [36] Li Y, Han P, Hou Y, *et al.* Oriented Zn_mIn₂S_{m+3}@In₂S₃ heterojunction with hierarchical structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **244**: 604–611.
 - [37] Li Y, Hou Y, Fu Q, *et al.* Oriented growth of ZnIn₂S₄/In(OH)₃ heterojunction by a facile hydrothermal transform-

- ation for efficient photocatalytic H_2 production [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **206**: 726–733.
- [38] Pan Y, Yuan X, Jiang L, *et al.* Recent advances in synthesis, modification and photocatalytic applications of micro/nano-structured zinc indium sulfide [J]. *Chem Eng J*, 2018, **354**: 407–431.
- [39] Bai S, Zhang N, Gao C, *et al.* Defect engineering in photocatalytic materials [J]. *Nano Energy*, 2018, **53**: 296–336.
- [40] Shi R, Zhao Y, Waterhouse G I N, *et al.* Defect engineering in photocatalytic nitrogen fixation [J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(11): 9739–9750.
- [41] Goswami T, Yadav D K, Bhatt H, *et al.* Defect-mediated slow carrier recombination and broad photoluminescence in non-metal-doped ZnIn_2S_4 nanosheets for enhanced photocatalytic activity [J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, **12**(20): 5000–5008.
- [42] Niu P, Qiao M, Li Y, *et al.* Distinctive defects engineering in graphitic carbon nitride for greatly extended visible light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nano Energy*, 2018, **44**: 73–81.
- [43] Du C, Zhang Q, Lin Z, *et al.* Half-unit-cell ZnIn_2S_4 monolayer with sulfur vacancies for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **248**: 193–201.
- [44] Yuan L, Li Y H, Tang Z, *et al.* Defect-promoted visible light-driven C–C coupling reactions pairing with CO_2 reduction [J]. *J Catal*, 2020, **390**: 244–250.
- [45] Ng B J, Putri L K, Kong X Y, *et al.* Overall pure water splitting using one-dimensional P-doped twinned $\text{Zn}_{0.5}\text{-Cd}_{0.5}\text{S}_{1-x}$ nanorods via synergetic combination of long-range ordered homojunctions and interstitial S vacancies with prolonged carrier lifetime [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **262**: 118309.
- [46] Wang X, Li Y, Li Z. Efficient visible light initiated hydrothiolations of alkenes/alkynes over $\text{Ir}_2\text{S}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$: Role of Ir_2S_3 [J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(3): 409–416.
- [47] Sutar Y, Fulton S R, Paul S, *et al.* Docusate-based ionic liquids of anthelmintic benzimidazoles show improved pharmaceutical processability, lipid solubility, and in vitro activity against *Cryptococcus neoformans* [J]. *ACS Infect Dis*, 2021, **7**(9): 2637–2649.
- [48] Sun X, Luo X, Zhang X, *et al.* Enhanced superoxide generation on defective surfaces for selective photooxidation [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(9): 3797–3801.
- [49] Humayun M, Ullah H, Shu L, *et al.* Plasmon assisted highly efficient visible light catalytic CO_2 reduction over the noble metal decorated Sr-incorporated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Nano-Micro Lett*, 2021, **13**(1): 209.
- [50] Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 559–568.
- [51] Liu Hong-xia(刘洪霞), Lu Gong-xuan(吕功煊). Research progress for hydrogen evolution from formaldehyde(甲醛催化制氢的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 210–226.
- [52] Zhang S, Liu X, Liu C, *et al.* MoS_2 quantum dot growth induced by S vacancies in a ZnIn_2S_4 monolayer: Atomic-level heterostructure for photocatalytic hydrogen production [J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(1): 751–758.
- [53] Dai Y, Poidevin C, OchoaHernández C, *et al.* A Supported bismuth halide perovskite photocatalyst for selective aliphatic and aromatic C–H bond activation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(14): 5788–5796.
- [54] Cao X, Chen Z, Lin R, *et al.* A photochromic composite with enhanced carrier separation for the photocatalytic activation of benzylic C–H bonds in toluene [J]. *Nat Catal*, 2018, **1**(9): 704–710.

Photocatalytic Selective Oxidation of Toluene over Surfactant-Modified ZnIn_2S_4

DI Lu^{1*}, ZHAO Sheng-nan^{2,3*}, LI Xin-gang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China ;

2. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China ;

3. Shandong Shouguang Juneng Golden Corn Co., Ltd., Shouguang 262700, China)

Abstract: ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB photocatalysts with rich sulfur vacancies were prepared by a hydrothermal method via the modification of ZnIn_2S_4 with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and stearyl trimethylammonium bromide (STAB). All samples were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, UV-vis diffuse reflectance absorption spectroscopy, electron paramagnetic resonance and photoelectrochemical performance test. The photocatalytic selective oxidation of toluene was conducted over all ZnIn_2S_4 samples. The conversion rates of toluene over ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB reached 795 and 1053 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively, which were 4 and 5 times higher than ZnIn_2S_4 -Blank. More importantly, the selectivity of benzaldehyde was above 92% over both ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB. The mechanism studies demonstrated that surfactant-modified ZnIn_2S_4 -CTAB and ZnIn_2S_4 -STAB displayed higher contents of sulfur vacancies than the unmodified ZnIn_2S_4 -Blank. The capture of photogenerated electrons by sulfur vacancies promoted the separation efficiency of photogenerated carriers, thereby achieving efficient photocatalytic selective oxidation of toluene.

Key words: photocatalysis; ZnIn_2S_4 ; sulfur vacancies; surfactant; toluene oxidation